

## KINETIKA REAKSI PEMBUATAN DIETANOLAMIDA DARI METIL ESTER SAWIT DAN DIETANOLAMINA MENGUNAKAN KATALIS ASAM SULFAT

**Rakhmat Akbar Sinaga, Rahmad Taufik Simatupang dan Renita Manurung**  
Laboratorium Penelitian Departemen Teknik Kimia, Universitas Sumatera Utara  
Jalan Almamater Kampus USU Medan 20155  
email : rakhmatakbar\_sinaga@yahoo.com

### Abstract

*Methyl esters have been widely used as the intermediate compounds for a number of derivative products in oleochemical industries, such as fatty alcohol, alkanolamide, monostearat glycerol and surfactant. The purpose of this research is to study the kinetics of amidation from methyl ester and diethanolamide by using sulfuric acid catalyst. The amidation, that is the reaction between methyl ester and diethanolamine was held in a glass batch reactor for 8 hours with mole ratio 1:1 using acid catalyst ( $H_2SO_4$ ) 0,5 % (w/w) and 200 rpm stirring. The reaction temperature was varied from 120 to 160 °C, and sampling was performed every 30 minutes. The analysis includes Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) to determine the molecular weight of methyl ester, analysis of ester value to know the number of amide that was formed, and Fourier Transfer Infra-Red (FT-IR) to know the structure of amide. The best result of the synthesis was obtained at temperature reaction of 160 °C (amide conversion of 98,36%). From the result of reaction was obtained that  $(-r_A) = 0,02322 \cdot C_A^{0,1858} \text{ mol.dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $k = 0,4069e^{(-2464,87/R) \times 1/T}$  and the activation energy was 2464,87 cal/mol.*

**Kata Kunci :** amidation, diethanolamide, temperature, reaction rate

### 1. PENDAHULUAN

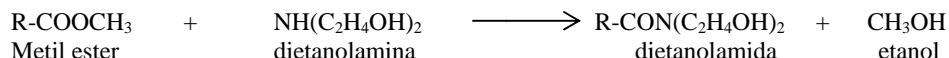
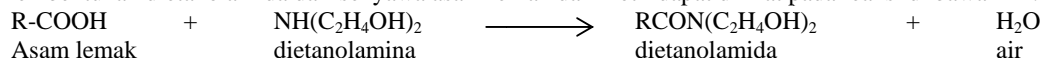
Surfaktan adalah suatu senyawa aktif penurun tegangan permukaan (*surface active agent*) yang sekaligus memiliki gugus hidrofilik dan gugus hidrofobik dalam satu struktur molekul yang sama. Senyawa ini dapat menurunkan tegangan antarmuka antara dua fasa cairan yang berbeda kepolarannya seperti minyak/air atau air/minyak. Sifat yang unik tersebut, menyebabkan surfaktan sangat potensial digunakan sebagai komponen bahan *adhesif*, bahan penggumpal, pembasah, pembusa, pengemulsi, dan bahan penetrasi serta telah diaplikasikan secara luas pada berbagai bidang industri proses yang menggunakan sistem multifasa seperti pada industri makanan, farmasi, kosmetika, tekstil, polimer, cat, detergen dan agrokimia (Bailey, 2005). Sifat rangkap ini yang menyebabkan surfaktan dapat diadsorpsi pada antar muka udara-air, minyak-air dan zat padat-air, membentuk lapisan tunggal dimana gugus hidrofilik berada pada fase air dan rantai hidrokarbon ke udara, dalam kontak dengan zat padat ataupun terendam dalam fase minyak. Umumnya bagian non polar (lipofilik) adalah merupakan rantai alkil yang panjang, sementara bagian yang polar (hidrofilik) mengandung gugus hidroksil (Jatmika, 1998).

Saat ini umumnya surfaktan disintesis dari turunan minyak bumi dan gas alam. Disamping sumber bahan bakunya yang tidak dapat diperbaharui, juga surfaktan yang disintesis dari minyak bumi atau gas alam sukar terdegradasi oleh alam (Hilyati dkk., 2004).

Seiring dengan meningkatnya kesadaran akan kesehatan dan lingkungan yang baik, permintaan surfaktan yang mudah terdegradasi (*bioregradable*) dan berbasis tumbuhan juga semakin meningkat, maka diperlukan kajian untuk memperoleh surfaktan yang mempunyai dua kriteria tersebut yaitu diperoleh dari bahan baku yang dapat diperbaharui dan bersifat degradatif di alam sehingga dapat diterima secara ekologis. Salah satu surfaktan yang memenuhi kedua kriteria tersebut adalah surfaktan dietanolamida.

Adapun manfaat dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan data kinetika reaksi dari sintesis dietanolamida dengan menggunakan metil ester sawit yang dapat digunakan sebagai informasi dasar dalam perancangan reaktor amidasi.

Bernardini (1983) menyebutkan bahwa dietanolamida dapat diproduksi dengan dua cara, yaitu mereaksikan asam lemak (*fatty acid*) dengan etanolamina atau mereaksikan ester dari asam lemak dengan etanolamina. Pereaksian asam lemak atau metil ester dengan monoetanolamina akan menghasilkan monoetanolamida. Sedangkan pereaksian dengan dietanolamina akan menghasilkan dietanolamida. Pembentukan dietanolamida dari senyawa asam lemak dan metil dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.



Reaksi amidasi adalah reaksi pembentukan senyawa amida (Clason, 1968). Menurut Kirk dan Othmer (1968), asam lemak rantai panjang seperti asam laurat dan asam stearat, jika dikombinasikan dengan alkanolamina dan dipanaskan pada suhu 140-160°C, dengan atau tanpa katalis, akan menimbulkan suatu reaksi amidasi.

## 2. METODOLOGI PERCOBAAN

### 2.1 Bahan-bahan dan peralatan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah metil ester sawit, dietanolamina, asam sulfat 98% sebagai katalis, etanol, dan KOH. Sedangkan peralatan yang digunakan adalah satu buah reaktor kaca, *stiring hot plate*, refluks kondensor, dan termometer.

### 2.2 Pembuatan Dietanolamida dengan Reaksi Amidasi

Reaksi amidasi dilangsungkan dalam sebuah reaktor kaca diatas *stiring hot plate* selama 8 jam dengan perbandingan mol 1:1 menggunakan katalis asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,5 % (w/w) dan pengadukan 200 rpm. Temperatur reaksi divariasikan mulai dari 120, 130, 140, 150 dan 160 °C. Pengambilan sampel dilakukan setiap 30 menit. Untuk mengamati apakah proses telah berlangsung optimal dilakukan pengamatan bilangan ester selama interval waktu tersebut, dimana bilangan ester relevan terhadap amida yang terbentuk.

### 2.3 Analisis sampel

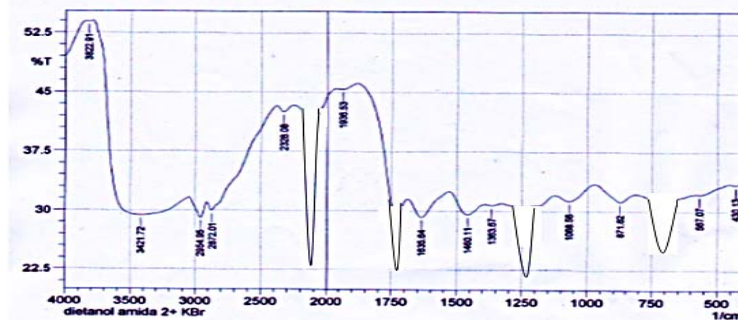
Analisis yang dilakukan meliputi *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) untuk mengetahui komposisi metil ester sawit sekaligus menentukan berat molekul rata-rata dari metil ester, Analisis *Fourier Transfer Infra-Red* (FT-IR) untuk mengetahui struktur amida yang terbentuk, dan analisis bilangan ester untuk mengetahui jumlah amida yang terbentuk. Metode analisis bilangan ester ini mengacu pada IUPAC dalam “*Standard Method for the Analysis of Oil, Fats, and Derivatives*.”

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

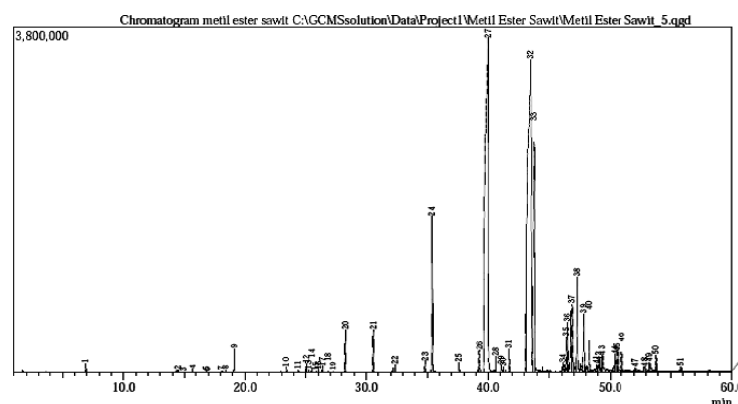
Dietanolamida yang disintesis memiliki gugus molekul yang bisa diidentifikasi dengan menggunakan FT-IR (*Fourier Transform Infra-Red*). Puncak vibrasi pada bilangan gelombang 1732,08 cm<sup>-1</sup> menunjukkan pita uluran C=O. Sedangkan gugus O-H berada pada bilangan gelombang 2140,99 cm<sup>-1</sup>. Terbentuknya Dietanolamida didukung oleh spektrum FT-IR dimana memberikan puncak serapan pada bilangan 1195,87 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi ulur C-N. Dari hasil spektrum, maka dapat disimpulkan bahwa amidanya telah terbentuk. Analisis lebih lanjut menggunakan GC-MS diperoleh bahwasanya berat molekul rata-rata dari metil ester adalah 277,04998 gr/mol. Hasil spektrum FT-IR dapat dilihat pada gambar 3.1. Sedangkan hasil kromatogram GC-MS dapat dilihat pada gambar 3.2.

### 3.1 Pengaruh temperatur terhadap penurunan bilangan ester

Secara kuantitatif analisis reaksi amidasi dilakukan dengan metode titrimetri untuk menentukan jumlah bilangan ester sisa reaksi, dimana bilangan ester relevan terhadap amida yang terbentuk. Berdasarkan variasi temperatur pada perbandingan komposisi 1:1 antara metil ester dan dietanolamina dengan katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 % (b/b) selama 8 jam dari proses yang dilakukan, diperoleh hasil seperti yang terlihat pada gambar 3.3.

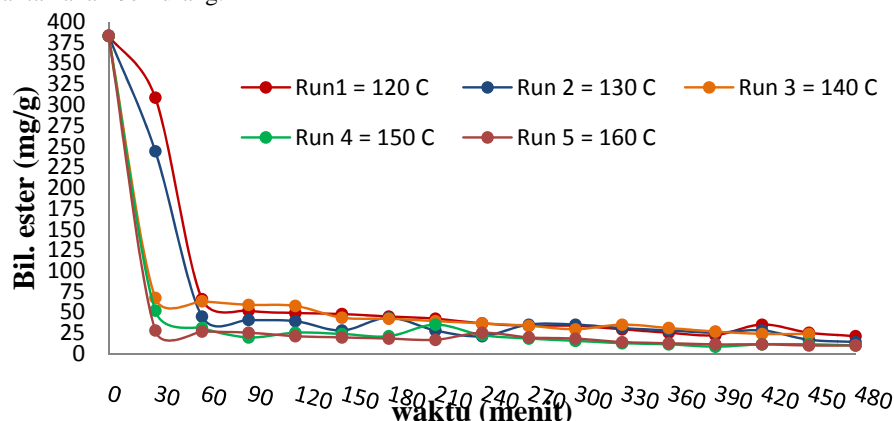


Gambar 3.1 Hasil Spektrum Dietanolamida



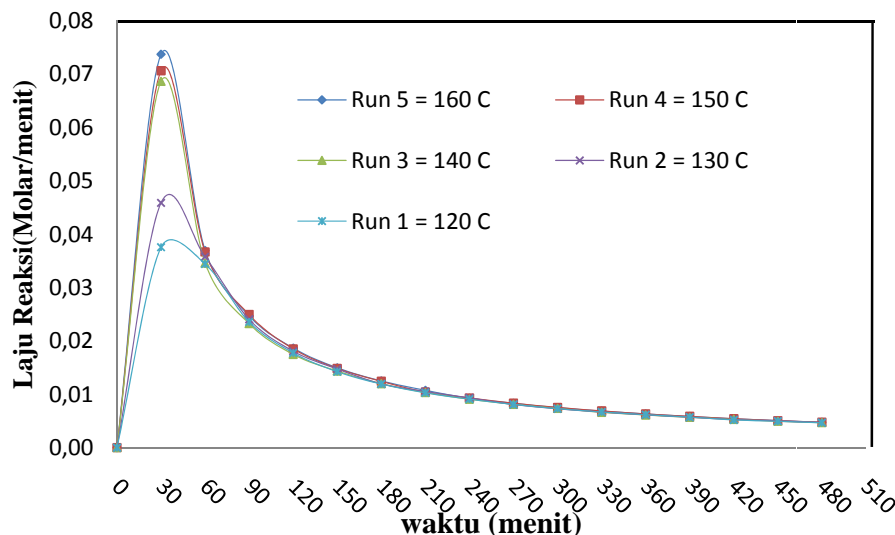
Gambar 3.2 Hasil Kromatogram GC-MS metil ester sawit

Gambar 3.3 menunjukkan bahwa reaksi amidasi dipengaruhi oleh temperatur proses. Pada temperatur yang relatif tinggi reaksi amidasi akan berjalan semakin sempurna. Pada temperatur rendah, yaitu 120 dan 130 °C penurunan bilangan esternya sangat lambat dan terdapat beberapa fluktuasi. Fluktuasi ini menandakan bahwa reaksi amidasi yang belum stabil atau dapat dikatakan juga mungkin reaksinya belum homogen. Bila dilihat secara keseluruhan perbedaan bilangan esternya tidak terlalu menyolok. Hanya pada beberapa awal interval waktu yang terlihat perbedaan nyata. Dilihat dari konversi amida yang terbentuk tidak memperlihatkan perbedaan yang nyata. Terutama pada temperatur 150 dan 160 °C, dimana diperoleh konversi amida sebesar 98,36 %. Pada gambar 4.2 juga terlihat terjadi fluktuasi pada beberapa titik di setiap run penelitian. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh tekanan uap di dalam reaktor besar, sehingga kontak dengan reaktan akan berkurang.



Gambar 3.3 Pengaruh temperatur terhadap penurunan bilangan ester

### 3.2 Pengaruh temperatur terhadap laju reaksi



Gambar 3.4 Pengaruh temperatur terhadap laju reaksi

Gambar 3.4 di atas menunjukkan pengaruh temperatur terhadap laju reaksi, dimana laju reaksi akan berbeda pada setiap variasi temperatur yang berbeda. Akan tetapi hal ini hanya terlihat jelas pada awal reaksi saja. Dari gambar dapat dilihat bahwa perbedaan laju reaksi kelihatan mencolok pada waktu 0 - 60 menit saja. Setelah menit ke-60 hingga reaksi berakhir penurunan laju reaksi pada semua variasi temperatur cenderung memiliki kesamaan. Dalam hal ini laju reaksi yang paling optimum terdapat pada temperatur reaksi 160°C, yakni 0,0737 Molar.menit<sup>-1</sup> pada t = 30 menit. Hal ini sesuai dengan pernyataan bahwasanya laju reaksi kimia bertambah dengan naiknya temperatur (Keenan, et.al.,1984).

Adanya perbedaan laju reaksi yang sangat mencolok pada awal reaksi antara T = 120°C, 130°C dengan T = 140°C, 150°C dan 160°C ini diduga disebabkan oleh reaktan yang berbeda fasa sehingga pengaruh temperatur di awal reaksi sangat besar sebagai pensuplai energi untuk mengaktifkan pereaksi dan membantu timbulnya tumbukan molekul antar pereaksi. Reaksi ini juga dibantu oleh pengadukan yang berfungsi untuk mempercepat transfer massa dan meningkatkan tumbukan antar molekul. Namun seiring bertambahnya waktu, campuran akan semakin homogen dan pengaruh temperatur dan pengadukan tidak begitu berpengaruh lagi terhadap laju reaksi. Dalam hal ini diduga pada menit ke-60 campuran telah homogen. Sehingga pada waktu itu, yang berperan mengontrol laju reaksi adalah reaksi kimianya sendiri. Dengan demikian, penurunan laju reaksi setiap run cenderung sama hingga akhir reaksi.

Terjadinya penurunan laju reaksi pada setiap run disebabkan oleh konsentrasi reaktan yang semakin menurun dengan bertambahnya waktu karena semakin banyak reaktan yang bereaksi membentuk produk atau dietanolamida. Hal ini sesuai dengan persamaan :

$$(-r_A) = -dC_A/dt$$

(Levenspiel, 1999).

Dimana,

$(-r_A)$  = Laju reaksi pengurangan zat A

$-dC_A/dt$  = Perubahan konsentrasi zat A tiap satuan waktu (Mol/menit)

Persamaan tersebut menyatakan bahwa banyaknya reaktan yang berkurang per satuan waktu, dimana semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi reaktan semakin menurun. sehingga laju reaksi juga akan semakin menurun. Dengan demikian hasil yang diperoleh telah sesuai dengan teori.

### 3.3 Penentuan Konstanta Kecepatan Reaksi k

Dari tabel 3.1 dapat dilihat bahwasanya konstanta kecepatan reaksi mengalami kenaikan sejalan dengan kenaikan temperature, yaitu 120 °C sampai 160 °C. Tetapi pada suhu 140 °C konstanta kecepatan reaksi mengalami penurunan diduga disebabkan pada kondisi tersebut metil ester sisa reaksi cenderung lebih banyak karena pada kondisi ini sejumlah kecil dietanolamina kemungkinan telah membentuk fasa uap yang tidak terembunkan dengan sempurna. Sehingga tidak dapat bereaksi dengan metil ester.

Table III.1 Hasil perolehan nilai k pada berbagai variasi temperatur

Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	n (orde reaksi)	k {(mol/liter) $^{1-n}$ .menit $^{-1}$ }
120	0,1658	0,01779
130	0,1684	0,01888
140	0,1557	0,01838
150	0,1949	0,02305
160	0,1858	0,02322

Peningkatan temperatur reaksi akan mempercepat kenaikan konsentrasi amida, memperbesar penurunan konsentrasi metil ester (A), atau dengan kata lain menaikkan konversi metil ester ( $X_A$ ). Hal ini disebabkan karena dengan naiknya temperatur reaksi, maka suplai energi untuk mengaktifkan pereaksi dan tumbukan antar pereaksi untuk menghasilkan reaksi juga akan bertambah, sehingga produk yang dihasilkan menjadi lebih banyak. Dari hasil penelitian yang dilakukan, nilai konstanta kecepatan reaksi (k) naik dengan kenaikan temperatur. Hal ini sesuai dengan teori Arrhenius dan pernyataan Westerterp (1984) yang menyatakan bahwa kenaikan suhu akan menaikkan nilai konstanta kecepatan reaksi (k).

### 3.4 Energi Aktivasi

Nilai k yang telah diperoleh dapat digunakan untuk menghitung besarnya energi aktivasi, yaitu dengan persamaan Arrhenius (Levenspiel, 1999) :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Persamaan diatas dapat diubah bentuknya menjadi

$$\ln k = \left( -\frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A$$

Hubungan antara temperatur dan konstanta kecepatan reaksi dapat dilihat pada gambar 3.5

Dari gambar 3.5 diperoleh persamaan  $y = -1240,5x - 0,8997$ . Dengan demikian, berdasarkan persamaan 4.2, diperoleh  $\ln A = -0,8997$ , dan nilai  $E_a/R$  adalah 1240,5.

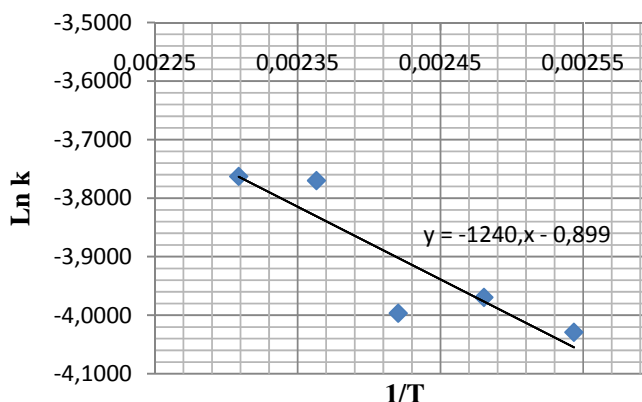
Pernyataan ini dapat ditulis dengan persamaan :

$$\ln k = -1240,5/T - 0,8997$$

Karena nilai  $R = 1,987 \text{ cal/g mol K}$ . Maka, energi aktivasi reaksi tersebut adalah 2464,87 cal/mol, dan nilai  $A = 0,4069 \text{ liter/mol.menit}$ . Dengan demikian persamaan tetapan laju reaksi dapat dituliskan :

$$k = 0,4069e^{(-2464,87/R) \times 1/T}$$

T pada persamaan tersebut merupakan variasi temperatur, yaitu 393,15 K; 403,15 K; 413,25 K; 423,15 K dan 433,15 K.



Gambar 3.5 Hubungan Antara Konstanta Kecepatan Reaksi dengan Temperatur

#### 4. KESIMPULAN

- Hasil penelitian yang dilakukan pada temperatur  $160^{\circ}\text{C}$  adalah : orde reaksi ( $n$ ) = 0,1858 ; konstanta laju reaksi  $k = 0,02322 \text{ mol}^{0,8142} \cdot \text{ml}^{-0,8142} \cdot \text{menit}^{-1}$  dan  $(-r_A) = 0,02322 \cdot C_A^{0,1858} \text{ Molar menit}^{-1}$
- Adanya perbedaan laju reaksi antara  $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $130^{\circ}\text{C}$  dengan  $T = 140^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$  dan  $160^{\circ}\text{C}$  yang sangat mencolok pada awal reaksi disebabkan oleh reaktan yang berbeda fasa sehingga pengaruh pengadukan dan temperatur di awal reaksi sangat besar sebagai penuplai energi dan transfer massa untuk mengaktifkan pereaksi dan membantu kohomogenan.
- Temperatur dan pengadukan di dalam reaksi ini tidak begitu berpengaruh terhadap laju reaksi setelah menit ke-60, karena pada menit ini reaksi diduga telah homogen. Sehingga yang mengontrol laju reaksi adalah reaksi kimia itu sendiri.
- Kenaikan temperatur berpengaruh terhadap kenaikan konstanta laju reaksi pada rentang waktu yang diamati.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Bailey, 2005. *Handbook of Industrial Oil and Fat Products*. Edisi VI. Vol. 6. A John Wiley & Sons, Inc. Publication : New Jersey
- Bernardini, E. 1983. *Vegetables Oils and Fats Processing*. Volume II. Interstampa, Rome.
- Clason, W.E. 1968. *Elsevier's Dictionary of Chemical Engineering*. Elsevier's. Publ. Co : Amsterdam.
- Hilyati, Wuryaningsih, M. Nasir, Tasrif, T.Beuna. 2004. The Determination Of Optimum Condition For The Synthesis Of Alkyl Monoethanolamide From Palm Kernel Oil. *Indonesian Journal Of Chemistry* 4(2), 88-93. Serpong.
- IUPAC, *Standard Method for the Analysis of Oil, Fats, and Derivatives*. 1986. 1st Supplement to the 7th Edition. Blackweel Scientific Publication. Oxford
- Jatmika, A., 1998, Aplikasi Enzim Lipase dalam Pengolahan Minyak Sawit dan Minyak Inti Sawit Untuk Produk Pangan, *Warta Pusat Penelitian Kelapa Sawit*, 6 (1) : 31 - 37.
- Keenan, C.W., Kleinfelter, D.C., dan Wood, J.H., 1984, "Kimia untuk Universitas", jilid 1, ed.6, 521, 522,594, Erlangga, Jakarta.
- Kirk, R.E and D.F. Othmer. 1968. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Fourth Edition. Vol 1. Interscience Publisher a Division of John Wiley & Sons, Inc : New York.
- Levenspiel, Octave. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. 2<sup>nd</sup> Edition. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Swern, D. 1995. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products-Industrial and Consumer Non Edible Products from Oils and Fats*. Vol 5, 5<sup>th</sup> editions. John Wiley and Sons, New York.
- Westerterp, K.R., van Swaaij, W.P. & Beenackers, A.A.C.M. 1984. *Chemical Reactor Design and Operation*. New York: John Wiley and Sons.